

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-143827

(43)Date of publication of application : 04.06.1996

(51)Int.Cl.

C09J 7/02

C09J 7/02

C09J 7/02

C09J 7/02

B32B 15/08

(21)Application number : 06-285597

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 18.11.1994

(72)Inventor : INOUE HIROSHI
TAKABAYASHI SEIICHIRO

(54) ADHESIVE-ATTACHED POLYIMIDE FILM AND LAMINATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject film having high dimensional accuracy with a least camber even after curing of an adhesive, having excellent processability, etc., and desirable in fitting position when setting other parts thereto through various producing process by attaching an adhesive on a specific polyimide film.

CONSTITUTION: This film is composed of (A) a polyimide film comprising (i) an aromatic tetracarboxylic acid component (preferably 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid or its acid dianhydride, etc.) and (ii) an aromatic amine component (preferably p-phenylenediamine, etc., preferably a thickness of 7-125μm) having an elastic modules of $\geq 400\text{kg/mm}^2$, preferably $\geq 410\text{kg/mm}^2$ and (B) an adhesive (preferably polyimide-based one having a thickness of 4-60μm) coated on its one face and has an X value defined by the formula of ≥ 0.7 (T1 is thickness of the component A; E1 is elastic modules of the component A; T2 is thickness of the component B after curing; E2 is elastic modulus of the component B after curing).

$$X = (T1 \times E1) / (T2 \times E2 \times 10^2)$$

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 02.06.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3178279

[Date of registration] 13.04.2001

Searching 1.00
[Number of appeal against examiner's decision, 2000-09596
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's 27.06.2000
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8 - 1 4 3 8 2 7

(43) 公開日 平成 8 年 (1 9 9 6) 6 月 4 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C09J 7/02	JHR			
	JHX			
	JJA			
	JKD			
B32B 15/08		R		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平 6 - 2 8 5 5 9 7	(71) 出願人	0 0 0 0 0 2 0 6 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町 1 丁目 1 2 番 3 2 号
(22) 出願日	平成 6 年 (1 9 9 4) 1 1 月 1 8 日	(72) 発明者	井上 浩 大阪府枚方市中宮北町 3 番 1 0 号 宇部興 産株式会社枚方研究所内
		(72) 発明者	高林 誠一郎 大阪府枚方市中宮北町 3 番 1 0 号 宇部興 産株式会社枚方研究所内

(54) 【発明の名称】 接着剤付きポリイミドフィルムおよび積層体

(57) 【要約】

【目的】 接着剤付きポリイミドフィルムの反りを低減する。

【構成】 ポリマーが芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とからなり、弾性率が 400 kg/mm^2 以上であるポリイミドフィルムと接着剤とからなる接着剤付きポリイミドフィルムであって、フィルムおよび接着剤のそれぞれの厚み、弾性率の間の以下の式で規定される X が 0.7 以上である。

$$X = (T_1^2 \times E_1) / (T_2^2 \times E_2 \times 10^4)$$

〔但し、 T_1 : ポリイミドフィルムの厚み (μm)、 E_1 : ポリイミドフィルムの弾性率 (kg/mm^2)、 T_2 : 硬化後の接着剤の厚み (μm)、 E_2 : 硬化後の接着剤の弾性率 (kg/mm^2)〕

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリマーが芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とからなり、弾性率が 400 kg/mm^2 以上であるポリイミドフィルムと、その片面に設けた接着剤とからなり、下記式によって規定される X が 0.7 以上であることを特徴とする接着剤付きポリイミドフィルム。

$$X = (T1' \times E1) / (T2' \times E2 \times 10^4)$$

（但し、 $T1'$ ：ポリイミドフィルムの厚み (μm)、 $E1$ ：ポリイミドフィルムの弾性率 (kg/mm^2)、 $T2'$ ：硬化後の接着剤の厚み (μm)、 $E2$ ：硬化後の接着剤の弾性率 (kg/mm^2)）

【請求項 2】 ポリイミドフィルムの厚みが $7 \sim 125 \mu\text{m}$ であり、接着剤の厚みが $4 \sim 60 \mu\text{m}$ である請求項 1 記載の接着剤付きポリイミドフィルム。

【請求項 3】 ポリマーが 50 モル%以上のビフェニルテトラカルボン酸成分と 50 モル%以上のフェニレンジアミン成分とからなるものである請求項 1 記載の接着剤付きポリイミドフィルム。

【請求項 4】 接着剤がポリイミド系である請求項 1 記載の接着剤付きポリイミドフィルム。

【請求項 5】 ポリマーが芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とからなり、弾性率が 400 kg/mm^2 以上であるポリイミドフィルムと、その片面に設けた接着剤とからなり、下記式によって規定される X が 0.7 以上である接着剤付きポリイミドフィルムに、該接着剤を介して金属箔が積層されていることを特徴とする積層体。

$$X = (T1' \times E1) / (T2' \times E2 \times 10^4)$$

（但し、 $T1'$ ：ポリイミドフィルムの厚み (μm)、 $E1$ ：ポリイミドフィルムの弾性率 (kg/mm^2)、 $T2'$ ：硬化後の接着剤の厚み (μm)、 $E2$ ：硬化後の接着剤の弾性率 (kg/mm^2)）

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、接着剤付きポリイミドフィルムの改良に関するものである。更に詳しくは、他の導体と張り合わせることができ、接着剤の硬化後も反りが小さく、種々の製造工程での寸法精度も高く、他部品を実装する際の位置合わせが良好な接着剤付きポリイミドフィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とからなる芳香族ポリイミドフィルムの片面にエポキシ樹脂系、ポリアミド系、アクリル樹脂系等の接着剤を設けた接着性ポリイミドフィルムは、優れた電気絶縁性、機械的強度、耐熱性、寸法安定性などを有しており、フレキシブルプリント配線銅張板やTAB用などの製造に使用されている。

【0003】しかし、電子産業分野における高品質・高

精度の要望は近年ますます強くなってきており、接着剤付きポリイミドフィルムについても製造工程での寸法精度、他部品を実装する際の位置合わせの改善が必要になっている。このため、特公平 4-6213 号公報に記載されているように寸法安定なポリイミドフィルムが提案されている。

【0004】しかし、このポリイミドフィルムに接着剤を設けた接着剤付きポリイミドフィルムを使用して金属箔と張り合わせた後、金属箔をエッチングで除くと接着剤を内側にして反りが生じる場合があり、依然として接着剤付きポリイミドフィルムにおける前記問題点は完全には解決されていなかったのである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】この発明の目的は、製造工程での寸法精度も高く、接着剤の硬化後も反りが小さいので加工性が良好で他部品を実装する際の位置合わせが良好な接着剤付きポリイミドフィルム、およびその積層体を提供することである。

【0006】すなわち、この発明は、ポリマーが芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とからなり、弾性率が 400 kg/mm^2 以上であるポリイミドフィルムと、その片面に設けた接着剤とからなり、下記式によって規定される X が 0.7 以上であることを特徴とする接着剤付きポリイミドフィルムに関するものである。

$$X = (T1' \times E1) / (T2' \times E2 \times 10^4)$$

（但し、 $T1'$ ：ポリイミドフィルムの厚み (μm)、 $E1$ ：ポリイミドフィルムの弾性率 (kg/mm^2)、 $T2'$ ：硬化後の接着剤の厚み (μm)、 $E2$ ：硬化後の接着剤の弾性率 (kg/mm^2)）

【0007】またこの発明は、ポリマーが芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とからなり、弾性率が 400 kg/mm^2 以上であるポリイミドフィルムと、その片面に設けた接着剤とからなり、下記式によって規定される X が 0.7 以上である接着剤付きポリイミドフィルムに、該接着剤を介して金属箔が積層されていることを特徴とする積層体に関するものである。

$$X = (T1' \times E1) / (T2' \times E2 \times 10^4)$$

（但し、 $T1'$ ：ポリイミドフィルムの厚み (μm)、 $E1$ ：ポリイミドフィルムの弾性率 (kg/mm^2)、 $T2'$ ：硬化後の接着剤の厚み (μm)、 $E2$ ：硬化後の接着剤の弾性率 (kg/mm^2)）

【0008】なお、上記のポリイミドフィルムおよび硬化後の接着剤の弾性率 (MD) は、ASTM-D-882 に従って求めたものであり、硬化後の接着剤の弾性率とは積層体とは別に、測定用に接着剤の両面に銅箔を重ね合わせて硬化後銅箔をエッチングして除いたものについて求めた弾性率をいう。

【0009】この発明において用いられるポリイミドフィルムは、芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミ

ン成分とからなり弾性率が 400 kg/mm^2 以上、好ましくは 410 kg/mm^2 以上、特に好ましくは 420 kg/mm^2 以上であって、好ましくは耐薬品性が優れているものである。弾性率が 400 kg/mm^2 より小さいと、寸法変化率が小さく（従って寸法精度が高くて）かつ反りの小さいというこの発明の効果を奏する積層体を得ることが困難になる。

【0010】このようなポリイミドフィルムは、例えば、以下の方法によって好適に製造することができる。すなわち、 $5 \sim 125 \mu\text{m}$ の厚みのポリイミドフィルムを製造する場合には、有機極性溶媒中芳香族テトラカルボン酸類と芳香族ジアミン類とから得られる芳香族ポリアミック酸の溶液組成物を濾過および脱泡し、ホッパー、Tダイより金属ドラム、金属ベルトなどの基体上に均一の厚さに流延し、熱風、赤外線等で $60 \sim 160^\circ\text{C}$ に加熱し溶剤を徐々に除去し自己支持性になるまで前乾燥を行い、次に金属ドラムまたは金属ベルトより自己支持性フィルムを剥離し、ついでイミド化するとともに溶媒等の揮発成分を蒸発・除去してポリイミドフィルムを製造することができる。

【0011】前記の芳香族テトラカルボン酸類は、好適には、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸またはその酸二無水物、あるいはその酸の炭素数 1 ~ 5 の低級アルコールエステル化物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸またはその酸二無水物、あるいはその酸の炭素数 1 ~ 5 の低級アルコールエステル化物などのビフェニルテトラカルボン酸類を、好ましくは全テトラカルボン酸成分に対して、50モル%以上、特に60モル%以上含有する芳香族テトラカルボン酸を好適に挙げることができる。特に、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸またはその酸二無水物を50モル%以上、特に好ましくは60モル%以上含有する芳香族テトラカルボンを用いると、最終的に得られるポリイミドフィルムの弾性率、耐薬品性などの点において優れているので好適である。

【0012】また、前記の芳香族テトラカルボン酸成分として、ビフェニルテトラカルボン酸類の他にピロメリット酸またはその酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸またはその酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタンまたはその酸二無水物、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパンまたはその酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホンまたはそれらの酸二無水物など、あるいはそれらの炭素数 1 ~ 5 の低級アルコールエステルを使用することができる。

【0013】前記の芳香族ジアミン成分は、例えば、p-またはm-フェニレンジアミン、3, 5-ジアミノトルエン、2, 5-ジアミノトルエンなどフェニレンジアミン類を、好ましくは全芳香族ジアミン成分に対して、50モル%以上、特に60モル%以上、さらに好ましく

は70モル%以上含有する芳香族ジアミン成分を好適に挙げることができる。特に、p-フェニレンジアミンを60モル%以上、特に70モル%以上の含有率で含有する芳香族ジアミン成分を好適に挙げることができる。p-フェニレンジアミンを50モル%以上含有する芳香族ジアミンを用いると、最終的に得られるポリイミドフィルムの耐熱性、弾性率などの点において優れているので好適である。

【0014】また、前記芳香族ジアミン成分として、フェニレンジアミン類の他に4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテルなどのジアミノジフェニルエーテル類、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィドなどを使用することができる。

【0015】前記の芳香族ポリアミック酸は、前述のように芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とから $10 \sim 90^\circ\text{C}$ 程度の低温での重合で得られたポリイミド前駆体であると共に、下記の式で算出される対数粘度（測定温度： 30°C 、濃度： 0.5 g/100 ml 溶液、溶媒：N-メチル-2-ピロリドン）が0.1 ~ 7、特に0.2 ~ 5程度であり、有機極性溶媒に約2 ~ 50重量%、特に5 ~ 40重量%の濃度で均一に溶解しているポリマーであることが好ましい。

対数粘度 = 自然対数（溶液粘度 / 溶媒粘度） / 溶液の濃度

【0016】前記の有機極性溶媒は、前記の芳香族ポリアミック酸を均一に溶解することができるものであればよく、例えば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジメチルメトキシアセトアミドなどのN, N-ジ低級アルキルカルボキシルアミド類、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ヘキサメチルスルホルアミドなどを挙げることができる。

【0017】この発明に用いられるポリイミドフィルムは、例えば、前述の芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分との略等モルを、有機極性溶媒中、約 100°C 以下の低い温度で重合して得られた高分子量の芳香族ポリアミック酸が、有機極性溶媒に約2 ~ 50重量%の濃度で均一に溶解している芳香族ポリアミック酸溶液を、製膜用ドープ液として使用し約 160°C 以下の流延温度で支持体面上に液状の薄膜を形成し、その薄膜を支持体上で約 150°C 以下の乾燥温度で約0.1 ~ 1時間乾燥する溶液流延法などの製膜法で形成される好ましくは厚み $9 \sim 200 \mu\text{m}$ の自己支持性の固化フィルムを、加熱してイミド化・溶媒除去して得られる。

【0018】また、この発明に用いられるポリイミドフィルムは、前述の芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族

ジアミン成分との略等モルを、前記溶媒中、約 100℃ 以下の低い温度で重合して得られた高分子量の芳香族ポリアミミック酸溶液に、ピリジン、β-ピコリンなどの第 3 級アミン化合物や無水酢酸のような化学変換剤などを加えて均一に混合して得られた組成物を、製膜用ドープ液として使用して約 150℃ 以下の流延温度で、支持体表面上にキャストして液状の薄膜を形成する製膜法によって得られる好ましくは厚み 9~200 μm の自己支持性の固化フィルムを、加熱処理して得られる。ポリイミドフィルムは厚み 10~125 μm のものが好適に使用される。得られたポリイミドフィルムは必要であればさらにプラズマ処理、コロナ処理によって処理してもよい。

【0019】この発明において使用されるポリイミドフィルムを製造するための前記の製膜用ドープ液は、リン含有化合物および微細の無機充填剤を配合したものが好ましい。リン化合物としては特に制限はないが、例えば、モノステアリルリン酸エステル、モノカプロイルリン酸エステル、モノオクチルリン酸エステル、モノラウリルリン酸エステル、モノミリスチルリン酸エステル、ジオクチルリン酸エステル、ジステアリルリン酸エステル等のリン酸エステルやこれらリン酸エステルのアミン塩が好ましく、無機充填剤としては、コロイダルシリカが好ましい。これらの配合量は、芳香族ポリアミミック酸重合体 100 重量部に対してリン化合物が 0.01~1 重量部、微細の無機充填剤が 0.02~6 重量部であることが好ましい。

【0020】この発明において使用される前記のポリイミドフィルムは、自己支持性の固化フィルムを好適には 100~400℃ の温度で約 0.2~5 時間加熱処理して、該フィルムを形成しているポリアミミック酸を実質的にアミド-酸結合の存在しないように、イミド化するとともに該フィルムから前記溶媒などの揮発成分を蒸発し除去することによって製造することが好ましい。

【0021】前記の加熱処理は約 100~170℃ の比較的低い温度で約 1~30 分間第一次加熱処理し、次いで 170~220℃ の温度で約 1~30 分間第二次加熱処理して、そして 220~400℃ の高温で約 1~30 分間第三次加熱処理するように段階的に行うことが好ましい。必要であれば 400~600℃ の高い温度で第四次高温加熱処理してもよい。また、250℃ 以上の連続加熱処理においては、ピンテンター、クリップ、枠などで行うことが好ましい。この高温加熱処理によって揮発性成分の含有率を、フィルムの厚みが 100 μm 以下の場合には 0.4% (重量%) 以下、特に 0.3% 以下に、フィルムの厚みが 100 μm より大きい場合でも 1.1% 以下、特に 0.9% 以下にすることが好ましく、こうすることにより積層体にした場合の接着強度にバラツキがなく寸法精度・加工性の信頼性が高くなる。

【0022】ポリイミドフィルム中の揮発性成分の含有率は、次の計算式によって算出される。

揮発性成分 (重量%) = $(W_1 - W_2) / W_1 \times 100$

W_1 : 空气中 150℃ × 10 分乾燥後の重量 (試料: 100 × 100 mm²)

W_2 : 空气中 450℃ × 20 分乾燥後の重量 (試料: 100 × 100 mm²)

【0023】この発明の接着剤付きポリイミドフィルムは、前記の弾性率が 400 kg/mm² 以上であるポリイミドフィルムと、その片面に設けた接着剤とからなり、下記式によって規定される X が 0.7 以上、好ましくは 1.0 以上である接着剤付きポリイミドフィルムである。

$$X = (T_1' \times E_1) / (T_2' \times E_2 \times 10')$$

〔但し、 T_1 : ポリイミドフィルムの厚み (μm)、 E_1 : ポリイミドフィルムの弾性率 (kg/mm²)、 T_2 : 接着剤の厚み (μm)、 E_2 : 硬化後の接着剤の弾性率 (kg/mm²)〕

前記の式で規定される X が 0.7 より小さいと、接着剤付きポリイミドフィルムの反りが大きくなるので望ましくない。

【0024】この発明の接着剤付きポリイミドフィルムは、例えば前記ポリイミドフィルムに液状の接着剤を塗布した後乾燥して、あるいは前記ポリイミドフィルムに接着剤シートを積層して得られる。一般的にはこの接着剤層を設けたポリイミドフィルムは、前記の接着剤の塗布乾燥後あるいはポリイミドフィルムと接着剤シートとの積層と同時に金属箔を接着剤面と張り合わせ、接着剤を硬化して積層体を形成する。

【0025】この発明の接着剤付きポリイミドフィルムは前記の式で規定される X を 0.7 以上とすることによって、硬化後の接着性ポリイミドフィルム、一般的には金属箔を全面エッチングで除去しポリイミドフィルムと接着剤 (硬化) だけにしたフィルムの局率半径によって評価される反りを小さくすることができるのである。すなわち、この発明の接着剤付きポリイミドフィルムは硬化後の平坦度を示す局率半径が好ましくは 100 mm 以上、特に好ましくは 110 mm 以上であって平坦性が高い、すなわち反りが小さい。

【0026】前記の局率半径は JIS 規格 C5012 に示された方法により、以下の計算式で算出された値である。

$$\text{局率半径} = L^2 / 8h \quad [L: \text{試料の長さ (mm)}, h: \text{反りの高さ (mm)}]$$

【0027】この発明において使用される接着剤としては、エポキシ樹脂系、ポリアミド系、アクリル樹脂系、ポリイミド系等の耐熱性の熱硬化性接着剤が挙げられる。接着剤は溶液タイプであってもよく、あるいはシートタイプでもよい。接着剤は固化後の厚みが 4~60 μm であることが好ましい。

【0028】この発明の接着剤付きポリイミドフィルム

はポリイミドフィルム本来の耐熱性、機械的物性を保持したままで接着性を有しており、硬化後の反りが少なく、金属箔との積層体（通常は回路）は反りが従来の積層体に比較して大幅に改善される。

【0029】この発明の積層体は、接着剤付きポリイミドフィルムの接着剤面に金属を積層することによって得ることができる。前記金属箔としては、電解銅箔、圧延銅箔、42アロイなどの金属箔があげられる。

【0030】この発明の積層体は反りが小さく、寸法精度が高く、高温の作業環境にさらされる用途に好適に使用される。この発明の積層体は、例えば、FPC、TAB等に好適に使用することができる。

【0031】

【実施例】以下にこの発明の実施例を示す。以下の記載において部は重量部を示す。以下の各例において硬化接着剤の厚みは、別に接着剤の両面に銅箔を重ね合わせて硬化後銅箔をエッチングして除いた試料の厚みを、厚み測定器〔小野測器製作所株式会社製、デジタルダイヤルゲージ DG-751〕を用いて測定した。

【0032】参考例1

N、N-ジメチルアセトアミド2470部中に3，3'，4，4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物294．33部とp-フェニレンジアミン108．14部を加え約10時間反応させてポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸の対数粘度は2．66であり、溶液の30℃での粘度は3100ポイズであった。

【0033】参考例2

N-メチル-2-ピロリドン1980部中に3，3'，4，4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物147．2部、ピロメリット酸二無水100．1部、p-フェニレンジアミン75．7部、4，4'-ジアミノジフェニルエーテル60．6部を加え約6時間反応してポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸の対数粘度は2．51であり、溶液の30℃での粘度は2900ポイズであった。

【0034】参考例3

N、N-ジメチルアセトアミド3037部中に3，3'，4，4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物294．22部と4，4'-ジアミノジフェニルエーテル200．24部を加え室温で約10時間反応させてポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸の対数粘度は2．71であり、溶液の30℃での粘度は2600ポイズであった。

【0035】参考例4

N、N-ジメチルアセトアミド2570部中に4，4'-ジアミノジフェニルエーテル200．24部を添加後、ピロメリット酸二無水物218．12部を加え約6時間反応させてポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸の対数粘度は1．60であり、溶液の30℃での粘度は300ポイズであった。

【0036】実施例1

参考例1で調製したポリアミック酸重合体100部に対して、モノステアリルリン酸エステルトリエタノールアミン塩0．1部およびコロイダルシリカ（シリカの平均粒子径75nm）0．5部（固形分換算）を加え、室温（25℃）で6時間攪拌してポリアミック酸組成物を得た。この組成物をステンレスベルト上に流延塗布し、120℃で10分間乾燥したのち、ステンレスベルト面より剥がし自己支持性フィルムを得た。得られた自己支持性フィルムをピンテンターで把持して150℃で5分間加熱し、次いで200℃に昇温してその温度で7分間加熱し、その温度で7分間熱処理し、さらに250℃に昇温し、その温度で9分間加熱し、最後に450℃にまで昇温し、その温度で7分間熱処理して、ポリマーのイミド化およびフィルムの乾燥を行って、厚み125μmのポリイミドフィルムを製造した。このポリイミドフィルムの引張弾性率は780kg/mm²で、揮発性成分の含有率（重量%）は0．7%であった。

【0037】このポリイミドフィルム（ベルト面）と電解銅箔（35μm）との間に、シート状のポリイミド系接着剤（硬化後の厚み20μm、ポリイミドシロキサン、フェノールノボラック樹脂およびエポキシ樹脂の重量比5：2：3からなる組成、硬化後の接着剤の引張弾性率220kg/mm²）を挟み、130℃でラミネート（ロール使用）して3層体とした。この3層体を100℃で2時間、120℃で1時間、180℃で6時間加熱して接着剤を硬化して積層体を作製した。この積層体の接着強度（180度剥離強度、ASTM-D-903による。）を表1に示す。また、この積層体の銅を塩化第2鉄水溶液（濃度30重量%）で全面エッチングして、ポリイミドフィルムに接着剤が接着したものを得た。この局率半径を測定した。

【0038】また、前記のポリイミドフィルムをスリットし、35mm幅のテープとし、その上に26mm幅のテープ状のポリイミド系接着剤（厚み20μm、ポリイミドシロキサン、フェノールノボラック樹脂およびエポキシ樹脂の重量比5：2：3からなる組成、硬化後の接着剤の引張弾性率220kg/mm²）をポリイミドテープ（ベルト面）の中央に120℃でラミネーし、接着剤付きポリイミドテープを作製した。この接着剤付きポリイミドテープにスプロケット穴やデバイスホールをパンチングで開け、銅箔（35μm）を130℃で張り合わせ、接着剤を100℃で2時間、120℃で1時間、180℃で6時間加熱して接着剤を硬化させた。続いて、この銅張板のポリイミドテープの上にA、Bの2点を刻印し、この間隔A、Bの長さを測定した。さらに、常法に従いこの銅張板にパターンニングを行い、次にエッチング、水洗・乾燥工程を経た後、1L（インナーリード）やOL（オウターリード）等の回路を形成しTAB用キャリアテープを作製した（工程中での最高操作温

度：90℃）。このTAB用キャリアテープにおいて上記のA、B間の距離を測定した。

【0039】以下の式を用いて寸法変化率を求めた。この値が小さいほど寸法の変化が小さく寸法精度が良い。

寸法変化率 = $\{ (L_1 - L) / L \} \times 100 (\%)$

L_1 : エッチング前のA、B間の長さ

L : エッチング後のA、B間の長さ

結果をまとめて表1および表2に示す。

【0040】実施例2

接着剤としてシート状のポリイミド系接着剤（硬化後の厚み20μm、ポリイミドシロキサン、フェノールノボラック樹脂およびエポキシ樹脂の組成、硬化後の接着剤の引張弾性率160kg/mm²）を用いた他は実施例1と同様に実施した。結果をまとめて表1および表2に示す。

【0041】実施例3

ポリイミドフィルムとして、ポリアミック酸組成物の流延塗布量を少なくして自己支持性の固化フィルムの厚みを変えて得た弾性率810kg/mm²、揮発性成分含有率0.2%、厚み75μmのポリイミドフィルムを用い、接着剤として厚みを10μmに変えた接着剤を用いた他は実施例1と同様に実施した。結果をまとめて表1および表2に示す。

【0042】実施例4

接着剤としてシート状のポリイミド系接着剤（硬化後の厚み20μm、ポリイミドシロキサン、フェノールノボラック樹脂およびエポキシ樹脂の組成、硬化後の接着剤の引張弾性率160kg/mm²）を用いた他は実施例3と同様に実施した。結果をまとめて表1および表2に示す。

【0043】実施例5

ポリイミドフィルムとして、参考例2で調製したポリアミック酸溶液を用いた他は実施例1に記載の方法と同様に得た弾性率580kg/mm²、揮発性成分含有率0.9%、厚み125μmのポリイミドフィルムを用い、接着剤として厚みを10μmに変えた接着剤を用いた他は実施例1と同様に実施した。結果をまとめて表1および表2に示す。

【0044】実施例6

接着剤としてシート状のポリイミド系接着剤（硬化後の厚み20μm、ポリイミドシロキサン、フェノールノボラック樹脂およびエポキシ樹脂の組成、硬化後の接着剤

の引張弾性率160kg/mm²）を用いた他は実施例5と同様に実施した。結果をまとめて表1および表2に示す。

【0045】実施例7

ポリイミドフィルムとして、ポリアミック酸組成物の流延塗布量を少なくして自己支持性の固化フィルムの厚みを変えて得た弾性率580kg/mm²、揮発性成分含有率0.3%、厚み75μmのポリイミドフィルムを用い、接着剤として厚みを10μmに変えた接着剤を用いた他は実施例6と同様に実施した。結果をまとめて表1および表2に示す。

【0046】比較例1

ポリイミドフィルムとして弾性率810kg/mm²、揮発性成分含有率0.2%、厚み75μmのポリイミドフィルムを用いた他は実施例1と同様に実施した。結果をまとめて表1および表2に示す。

【0047】比較例2

ポリイミドフィルムとして、参考例3で調製したポリアミック酸溶液を用い、ポリアミック酸組成物の流延塗布量を少なくして自己支持性の固化フィルムの厚みを変えて得た弾性率380kg/mm²、揮発性成分含有率0.5%、厚み75μmのポリイミドフィルムを用い、接着剤としてシート状のポリイミド系接着剤（硬化後の厚み10μm、ポリイミドシロキサン、フェノールノボラック樹脂およびエポキシ樹脂の組成、硬化後の接着剤の引張弾性率160kg/mm²）を用いた他は実施例1と同様に実施した。結果をまとめて表1および表2に示す。

【0048】比較例3

ポリイミドフィルムとして、参考例4で調製したポリアミック酸溶液を用い、ポリアミック酸組成物の流延塗布量を少なくして自己支持性の固化フィルムの厚みを変えて得た弾性率310kg/mm²、揮発性成分含有率1.2%、厚み75μmのポリイミドフィルムを用い、接着剤としてシート状のポリイミド系接着剤（硬化後の厚み20μm、ポリイミドシロキサン、フェノールノボラック樹脂およびエポキシ樹脂の組成、硬化後の接着剤の引張弾性率80kg/mm²）を用いた他は実施例1と同様に実施した。結果をまとめて表1および表2に示す。

【0049】

【表1】

	ポリイミドフィルム		硬化後の接着剤		X 値
	弾性率	厚み	弾性率	厚み	
	(kg/mm ²)	(μ)	(kg/mm ²)	(μ)	
実施例 1	780	125	220	20	1.4
実施例 2	780	125	160	20	1.9
実施例 3	810	75	220	10	2.1
実施例 4	810	75	160	20	0.7
実施例 5	580	125	220	10	4.1
実施例 6	580	125	160	20	1.4
実施例 7	580	75	160	10	2.0
比較例 1	810	75	220	20	0.5
比較例 2	380	75	160	10	1.3
比較例 3	310	75	80	20	0.5

【0050】

【表 2】

	局率半径	接着強度	寸法変化率	総合評価
	(mm)	(kg/mm ²)	(%)	
		(25℃)		
実施例 1	210	2.2	0.04	◎
実施例 2	240	2.1	0.03	◎
実施例 3	150	2.1	0.05	◎
実施例 4	110	2.2	0.04	○
実施例 5	200	2.2	0.08	○
実施例 6	160	2.3	0.07	○
実施例 7	150	2.0	0.08	○
比較例 1	47	2.1	0.04	×
比較例 2	75	2.2	0.12	×
比較例 3	65	1.8	0.15	×

◎：良好

○：問題なし

×：不良

【0051】

【発明の効果】この発明は以上説明したように構成されているので、以下に記載のような効果を奏する。

【0052】この発明の接着剤付きポリイミドフィルムは製造工程での寸法精度が高く、接着剤の硬化後の反りが小さい。このため、加工性が良好で他部品を実装する

際の位置合わせが良好である。

【 0 0 5 3 】 この接着剤付きポリイミドフィルムを用いた金属箔との積層体は、接着強度が実用的な範囲で大き

く、種々の製造工程を経て他部品を実装する際の位置合わせが良好である。